

# Belső frekvenciakétszerező lézerkristályok növesztése és spektroszkópiai vizsgálata

## OTKA T-049481, 2004-2008. téma zárójelentése

**Témavezető: Földvári István**

A munkák a pályázat kutatási tervének megfelelően folytak mindhárom tervezett nemlineáris optikai anyagon, az ittrium-alumínium-borát (**YAB**),  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , bizmuttellúrit (**BTO**),  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ , és lítium nióbát (**LN**),  $\text{LiNbO}_3$  kristályokon. A program során kristálynövesztésben, a kristályok abszorpciós spektroszkópiai és lumineszcencia vizsgálatában, valamint ezek elméleti számításaiban értünk el eredményeket, és következtetéseket tettünk a várható lézerhatásra. Kettősen adalékolt kristályokban az adalékok között energiaátadást és felgerjesztést azonosítottunk.

### 1. Kristálynövesztések

Optimalizáltuk a ritkaföldfémekkel (**RE**) adalékolt YAB egykristályok növesztési technológiáját magvezérelt flux módszerrel. A kutatások céljára YAB kristályokat növesztettünk  $\text{K}_2\text{O}:\text{MoO}_3:\text{B}_2\text{O}_3 = 1:3:5$  fluxból, különböző koncentrációjú Er, Ho, Dy, Yb, Tm adalékokkal, valamint Yb+Tm kettős adalékolással. A BTO egykristályokat Czochralski módszerrel növesztettünk, Er, Ho, Tm és Yb adalékokkal, valamint Yb+Tm kettős adalékolással. LN egykristályokat szintén Czochralski módszerrel növesztettünk, kongruens összetételben, Er és Tb adalékokkal, valamint Tb+Eu kettős adalékolással. Megkezdtük a gadolínium-alumínium-borát (GAB)  $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  kristályok flux növesztését és vizsgálatát. A mérésekhez a kristályokból röntgendiffrakciós módszerrel orientált, polírozott mintákat készítettünk. A kristályok optikai minőségét mikroszkópos vizsgálatokkal ellenőriztük. Esetenként kémiai maratásos és Raman méréseket alkalmaztunk.

### 2. Kémiai analitikai vizsgálatok

Lángfotometriás (FAAS) és plazmagerjesztéses (ICP-AS) atomabszorpciós spektroszkópiai módszereket fejlesztettünk ki a YAB kristályokba az RE-adalékok koncentrációjának meghatározására. Ennek során új,  $\text{LiBO}_2$  ömlesztésen alapuló anyagfeltárást dolgoztunk ki. A gazdakristály mátrixhatásának csökkentésére és a ritkaföldfémek abszorpciójának növelésére adalékokat optimalizáltunk a mérendő oldatokban. Megállapítottuk, hogy a YAB növesztése során a vizsgált ritkaföldfém adalékok kristály / olvadék-oldat beépülési megoszlása 1-hez közeli érték, ami a kristályokban egyenletes adalékeloszlást eredményezett.

A BTO kristályok adalékoncentrációit atomabszorpciós spektrometriával határoztuk meg, grafitkályhás mintabeviteli módszerrel. Az adalék kristály / olvadék megoszlási hányadosa minden vizsgált RE-adalékra 1 körüli érték volt. A hasonló módszerrel végzett mérések szerint LN kristályokban a ritkaföldfémek beépülési hányadosa 1-nél kisebb.

A kutatási eredmények bemutatásakor az adalék koncentrációkra az adalék ion / gazdarács molekula konvenciót használtuk.

### 3. Abszorpciós spektroszkópiai vizsgálatok

Nagyfelbontású ( $0.01\text{-}0.5\text{ cm}^{-1}$ ) Fourier transzformációs (FT) abszorpciós méréseket és a színekpek hőmérsékletfüggését ( $9\text{-}300\text{ K}$ ) használtuk YAB és BTO kristályokban a ritkaföldfém adalékok term-diagramjainak meghatározására. Kristály / adalék bontásban a következő eredményeket értük el:

**YAB:Dy** kristályok infravörös és látható szinképeiben a  $\text{Dy}^{3+}$ -ionok  $^6\text{H}_{15/2}$  alapállapotából a  $^6\text{H}_{13/2}$ ,  $^6\text{H}_{11/2}$ ,  $^6\text{H}_{9/2}+^6\text{F}_{11/2}$ ,  $^6\text{H}_{7/2}+^6\text{F}_{9/2}$ ,  $^6\text{H}_{5/2}$ ,  $^6\text{F}_{7/2}$ ,  $^6\text{F}_{5/2}$ ,  $^6\text{F}_{3/2}$ ,  $^6\text{F}_{1/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$  és  $^4\text{I}_{15/2}$  szintekre történő átmeneteit határoztuk meg. A gerjesztett állapotok mindegyikében sikerült azonosítani a Kramer model szerinti  $(2J+1)$  számú felhasadást (Stark komponensek). A  $^6\text{H}_{15/2}$  alapállapotban az első Stark felhasadás mindössze  $3.3 \text{ cm}^{-1}$ , amit a korábbi vizsgálatokban az alapállapottól nem sikerült elválasztani.

Az infravörös tartományba eső állapotok alsóbb Stark szintjeire történő gerjesztések (0-0, 0-1, 0-2, átmenetek) kis sáv szélessége ( $9 \text{ K}$ -en esetenként  $0.34 \text{ cm}^{-1}$ ) arra utalt, hogy a kristályok minősége jó, és a  $\text{Dy}^{3+}$  ionok beépülése a kristályba azonos rácshelyekre, homogén módon történt. Dy-Dy kölcsönhatásra utaló, kis intenzitású szatellit vonalak megjelenését csak a legalább  $0.04 \text{ Dy}$ -koncentrációjú kristályoknál figyeltünk meg.

A YAB:Dy szinképek leírására kristálytér számításokat végeztünk, ami a szabad ion Hamilton függvényét, a YAB kation rácspontjainak megfelelő kristályteret, kéttest elektrosztatikus repulziót, két- és háromtest konfigurációs kölcsönhatást és spin-pálya csatolást vett figyelembe. A számítások a kísérleti sávpozíciókkal és azok asszignációjával jó egyezést adtak, ha a  $\text{Dy}^{3+}$  ionokat a  $D_3$  szimmetriájú trigonális prizma helyekre (Y-rácspontok) helyeztük. A számítások a jelen FT mérések tartományán kívül eső kísérleti átmenetekre is jó értékeket adtak. A model a lazán csatolt Kramers dubleteken keresztül megjósolta az alapállapot első,  $3.3 \text{ cm}^{-1}$ -es felhasadását. A számítások szerint a  $^6\text{H}_{9/2}+^6\text{F}_{11/2}$  illetve  $^6\text{H}_{7/2}+^6\text{F}_{9/2}$  szintek nemcsak egymást átfedő energiatartományokba esnek, hanem  $^6\text{H}+^6\text{F}$  keverékpályákból épülnek fel, így különválasztásuk nem lehetséges.

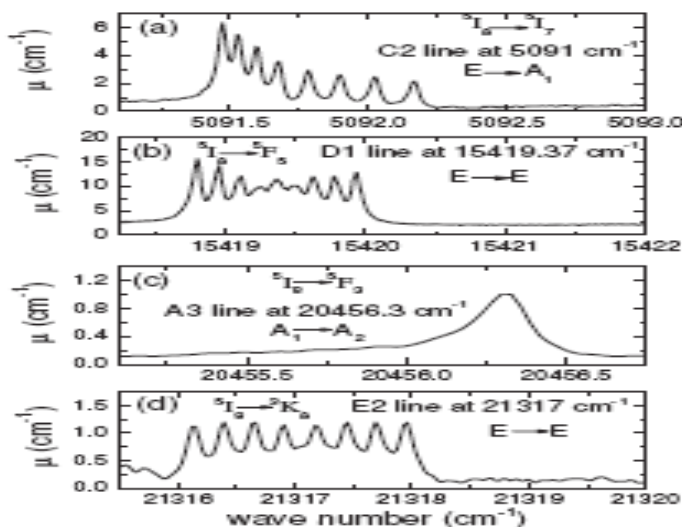
**YAB:Er** kristályokról a látható szinképtartományban készített szinképekben az  $\text{Er}^{3+}$ -ionok  $^4\text{I}_{15/2}$  alapállapotából a  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^4\text{F}_{5/2}$ , és  $^4\text{F}_{3/2}$  szintekre történő átmeneteket azonosítottuk, a szintek Stark komponenseivel együtt. Néhány átmenetnél ( $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ) a  $9 \text{ K}$ -en mért félértékszélesség  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  körül volt, ami homogén környezetű, egyfajta rácshelyre történő adalékbeépülésre utalt, és  $0.12 \text{ Er}$ -koncentrációnál sem jelentkezett aggregációra utaló jelentős sáv szélesedés. A kristálytér számítások illesztése a YAB:Er szinképekre is jó volt, és az Y-helyekre történő beépülést preferálta. A kristálytér paraméterek  $\text{Er}^{3+}$  és  $\text{Dy}^{3+}$  ionok estében csaknem azonosak voltak, jelezve, hogy a gazarács alig torzul az adalékok környezetében. Csak a magasabbrendű kristálytér-paraméterek eltérése utalt a két ion kissé eltérő sugarára.

Az Er-beépülést a YAB kristályokba pormintákon végzett neutrondiffrakciós vizsgálatokkal is követtük. A Rietveld finomítással feldolgozott diffraktogramok igazolták a hogy, az  $\text{Er}^{3+}$ -ionok a trigonális prizma helyekre épülnek be. Nagykoncentrációjú Er beépülés során a  $[c]$  kristálytani irányban figyelhető meg kismértékű ( $0.001 \text{ \AA}$ ) rácsállandó változás.

Kristályokban, a ritkaföldfém adalékok szinképében elektron-fonon kombinációs (vibronikus) szinképek csak különleges feltételek mellett figyelhetők meg; homogén környezetű beépülés, és megfelelő abszorpciómentes tartomány esetében. Ilyen átmeneteket sikerült azonosítani  $0.02 \text{ cm}^{-1}$  felbontás mellett a YAB:Er kristályok  $10 \text{ K}$ -on mért  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  átmeneténél, ahol a vibronikus sávok pozíciói jó egyezésben voltak a független módszerrel meghatározott rácsrezgésekkel, belértve a bór izotóphatást. A sávok intenzitásarányaiból meghatároztuk az elektron-fonon csatolási paramétereket a  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  átmenet Stark komponenseire.

**YAB:Ho** kristályok nagyfelbontású szinképében a  $\text{Ho}^{3+}$ -ionok  $^5\text{I}_8$  alapállapotáról az  $^5\text{I}_7$ ,  $^5\text{I}_6$ ,  $^5\text{I}_5$ ,  $^5\text{I}_4$ ,  $^5\text{F}_5$ ,  $^5\text{S}_2+^5\text{F}_4$ ,  $^5\text{F}_3$ ,  $^5\text{F}_2$ ,  $^3\text{K}_8$ ,  $^5\text{F}_1+^5\text{G}_6$ , és  $^5\text{G}_5$  állapotokra történő átmeneteket azonosítottunk a Stark komponenseikkel együtt. A  $\text{Ho}^{3+}$  ionok környezetének  $D_3$  lokális szimmetriája miatt az  $A_1$  és  $A_2$  állapotok teljesen felhasadtak, míg az E állapotoknál megmaradt a kétszeres degeneráció. A jó kristályminőség, a  $\text{Ho}^{3+}$  ionok homogén, egy rácshelyre történő beépülésre, kondenzált fázisban ritkán megfigyelhető, kis félértékszélességet eredményezett az infravörös átmenetekenél ( $10 \text{ K}$ -on kb.  $0.04 \text{ cm}^{-1}$ ), ami

egyedülálló lehetőséget biztosított a 100%-os természetes előfordulású  $^{165}\text{Ho}$  izotóp mágneses magmomentumából eredő hiperfinom felhasadás megfigyelésére és elemzésére. Az elmélet szerint a teljesen felhasadt ( $A \rightarrow A$ ) állapotok közötti átmenet esetében nincs hiperfinom felhasadás, ha az egyik állapot degenerált ( $A \rightarrow E$ ,  $E \rightarrow A$ ) 8 vonal, ha mindkét állapot degenerált ( $E \rightarrow E$ ) akkor 16 vonal várható. A kísérleti hiperfinom felhasadás az  $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$  és  $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_6$  átmenetek esetében az  $A \rightarrow A$ ,  $A \rightarrow E$  és  $E \rightarrow A$  típusú komponensekre az elméleti modellel összhangban volt (1. ábra), a nagyobb energiájú átmeneteknél a vonalak szélessége csak részleges felhasadást eredményezett. Az  $E \rightarrow E$  típusú átmeneteknél a  $2 \times 8$  felhasadás egymást átfedte, de ilyen esetekben is megfigyelhető volt a vonalak számának növekedése és vállak jelentkezése.



1. ábra. Hiperfinom felhasadás YAB:Ho kristályok abszorpciós szinképében

A kristálytér számítások a kísérleti energiaszintekkel jó egyezést adtak. A YAB:Ho rendszer kristálytér paraméterei közel állnak a korábban vizsgált YAB:Er és YAB:Dy rendszerekéhez. A  $\text{B}_4^4$  kristálytér paraméter alapján a hiperfinom felhasadás mértéke is becsülhető volt, ami szintén jó egyezést mutatott a kísérleti eredményekkel.

**BTO:Ho** kristályok infravörös és látható tartományú szinképében a  $\text{Ho}^{3+}$  ionok  $^5\text{I}_8$  alapállaptáról az  $^5\text{I}_7$ ,  $^5\text{I}_6$ ,  $^5\text{I}_5$ ,  $^5\text{I}_4$ ,  $^5\text{F}_5$ ,  $^5\text{S}_2 + ^5\text{F}_4$ ,  $^5\text{F}_3$ ,  $^5\text{F}_2$ ,  $^3\text{K}_8$ ,  $^5\text{F}_1 + ^5\text{G}_6$ , és  $^5\text{G}_5$  állapotokra történő átmeneteket azonosítottunk a  $\text{Ho}^{3+}$ -ionokra nagyszámú Stark komponensek döntő többségével együtt. A  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5\text{:Ho}$  szinképek első nyolc átmenetére is elvégeztük a kristálytér számításokat. Az illesztés során a Ho-beépülést a torzult hexaédres ( $\text{C}_2$  szimmetriájú) Bi(1) helyre tettük, mivel nukleáris mérés technikai módszerek más ritkaföldfém ionokra ezt a beépülést igazolták. A jó illesztés és a jó egyezés az illesztési tartományon kívüli mérési eredményekkel alátámasztotta a kiindulási feltételek helyességét. Ugyanakkor a megfigyelt sávszélességek nem zárták ki, hogy a  $\text{Ho}^{3+}$ -ionok kisebb része a jobban torzult Bi(2) és Bi(3) rácspontokra épült be.

**BTO:Er** kristályokban FT szinképekkel pontosítottuk az  $\text{Er}^{3+}$  ionok teljes termdiagramját és a szintek Stark komponenseit. A gazdarács abszorpciós élének tartományában fekvő  $^4\text{F}_{5/2}$ ,  $^4\text{F}_{3/2}$  és  $^2\text{H}_{9/2}$  szinteket a lumineszcencia gerjesztési szinképek alapján azonosítottuk.

Néhány adalékolt kristályról csak normál felbontású abszorpciós szinképeket készítettünk az RE-ionok energiaszintjeinek meghatározására a lumineszcencia értelmezéséhez.

**BTO:Yb** kristályok 5K-on mért abszorpciós szinképében három összetett sáv figyelhető meg 10230, 10480, és 10800  $\text{cm}^{-1}$  környékén, ami megfelelt az  $\text{Yb}^{3+}$ -ionok  $^5\text{F}_{7/2} \rightarrow ^5\text{F}_{5/2}$  átmenetéhez tartozó 0--0, 0--1, és 0--2 komponenseknek. A komplex sávszerkezetet elektron-fonon kölcsönhatással és eltérő környezetű Bi-helyekre történő beépüléssel értelmeztük.

**BTO:Tm** kristályok szobahőmérsékletű abszorpciós szinképében a  $^3\text{H}_6$  alapállapotról a  $^3\text{F}_4$ ,  $^3\text{H}_5$ ,  $^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{F}_2 + ^3\text{F}_3$ , színekre történő átmeneteket azonosítottunk. Az  $^1\text{G}_4$  szintre történő átmenetet az alapanyag abszorpciós életől csak alacsony hőmérsékleten lehetett elválasztani.

A **YAB:Yb+Tm** kristályok abszorpciós szinképének jellegzetessége, hogy a  $\text{Tm}^{3+}$  ionok  $^3\text{H}_4$  szintje  $\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ -rel magasabban, a  $^3\text{H}_5$  szintje  $\sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ -rel alacsonyabban van mint az  $\text{Yb}^{3+}$   $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^5\text{F}_{7/2}$  lumineszcenciája, ami nem tesz lehetővé rezonáns energiaátadást.

#### 4. Lumineszcencia vizsgálatok

Különböző gerjesztő fényforrásokat; Nd:YAG-, Ar-ion- és dióda lézereket, xenon lámpát és szinkrotron besugárzást használtunk a lumineszcencia gerjesztésére. Az emissziós szinképeket nagyfelbontású diszperziós monokromátorokkal készítettük. A lecsengési idők méréséhez  $\mu\text{s}$ -os impulzusokat használtunk Nd:YAG lézer 3. harmónikusából kiindulva (355 nm), hangolható optikai parametrikus oszcillátor (OPO) segítségével. Kristály / adalék bontásban a következő eredményeket értük el:

**YAB:Dy** kristályokban szinkrotron forrást használva kimértük a  $\text{Dy}^{3+}$ -ionok  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  (577 nm) lumineszcenciájának gerjesztési szinképét. Elsőként azonosítottunk  $4\text{f}^9 \rightarrow 4\text{f}^8 5\text{d}$  átmeneteket a **YAB:Dy** $^{3+}$  szinképében. 190 nm-es UV gerjesztésnél, a  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  és  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$  emisszó volt domináns a szinképben, amit a gazdarácsról a  $\text{Dy}^{3+}$  ionokra történő energiaátmenettel lehetett értelmezni. A  $^4\text{F}_{9/2}$  állapot kinetikája 0.005  $\text{Dy}^{3+}$  koncentrációnál exponenciális lefutású volt, míg 0.04  $\text{Dy}^{3+}$  koncentrációnál a Dy--Dy kölcsönhatások miatt rövidebb élettartamú komponenst is tartalmazott. A  $^4\text{F}_{9/2}$  állapot élettartama anomális hőmérsékletfüggést mutatott, a hőmérséklet emelésével az élettartam nőtt. Ezt az energiatranszfomációban résztvevő gerjesztett állapotok Stark komponenseinek eltérő élettartamával és betöltöttségével lehetett értelmezni, amit a polarizált emissziós szinképben megfigyelt hőmérsékletfüggő sávintenzitás változások is alátámasztottak.

**YAB:Er** kristályokban a látható - UV tartományban a  $^4\text{S}_{3/2}$  kivételével minden  $\text{Er}^{3+}$  szintre történő gerjesztés eredményezett lumineszcenciát. Két esetben ( $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  és  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ) az emisszió után a végállapot nem az alapállapot volt, ami alkalmas lehet háromszintes lézer mechanizmushoz. Minden magasabb szintre történő gerjesztés után a  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^5\text{I}_{15/2}$  emisszió volt a legerősebb, aminek 10 K-on, 488 nm-es lézer gerjesztéssel mért finomszerkezetéből meghatároztuk az alapállapot Stark komponenseit, amik a korábbi abszorpciós adatokkal és kristálytér számításokkal jól egyeztek. A  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^5\text{I}_{15/2}$  lumineszcencia élettartama 10 és 110 K között gyakorlatilag állandó volt (18  $\mu\text{s}$  a 0.12 Er-tartalmú YAB kristályban), majd a magasabb hőmérsékletek irányában erősen csökkent, ami összhangban volt a sugárzásmentes relaxáció elektron-fonon csatolási modeljével. Nagyobb Er-tartalomnál (50%) az élettartam minden hőmérsékleten rövidebb volt, amit az Er-Er kölcsönhatás növekedésével értelmeztünk.

**YAB: Yb+Tm** kettősen adalékolt kristályok lumineszcencia emissziós szinképeiben a két ion saját energiaszintjei közötti átmenetek mellett az ionok közötti energiaátadási folyamatokat figyeltünk meg. A  $\text{Tm}^{3+}$ -ionok  $^3\text{F}_2$  szintjére történő gerjesztése után ( $15000 \text{ cm}^{-1}$ ) a Tm-emissziók mellett a  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  (Yb) emissziót azonosítottunk (Tm--Yb transzfer). Az Yb-emisszió kinetikája az impulzus gerjesztés után egy  $\sim 35 \mu\text{s}$ -os felépülési maximumot követően 650  $\mu\text{s}$  lecsengésű volt. Az  $\text{Yb}^{3+}$ -ionok  $^2\text{F}_{5/2}$  szintjére történő gerjesztés után ( $10250 \text{ cm}^{-1}$ ) az Yb-emisszió mellett nagyobb energiájú Tm-emissziókat,  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  (

12450  $\text{cm}^{-1}$ ) és  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  (21100  $\text{cm}^{-1}$ ) is azonosítottunk (Yb--Tm transzfer és felkonvertálás). Az  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  Tm-emisszió relatív fényhozama (az Yb-rezonáns emissziójához viszonyítva) jelentősen, mintegy négyszeresére nőtt a nagyobb Tm tartalmú kristályokban (3 illetve 5% Tm). Ugyanakkor az Yb  $^2\text{F}_{5/2}$  állapotának mért élettartama 680  $\mu\text{s}$ -ról 574  $\mu\text{s}$ -ra csökkent. Mindkét Tm-emisszió kinetikáját felépülési maximum jellemezte az exponenciális lecsengést megelőzően. A Tm-emissziókhoz tartozó gerjesztési mechanizmust a gerjesztés intenzitásának függvényében követtük. A  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  emisszió intenzitása a gerjesztéstől négyzetesen függött (log meredekség: 1.98), ami kétfotonos mechanizmusnak felelt meg. Az  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  emisszió intenzitásfüggése 3.09-as meredekségű volt, ami három-fotonos mechanizmust tükrözött.

**BTO:Er** kristályok látható tartományú lumineszcencia spektrumában a  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  és  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  emissziók voltak dominánsak. Minden magasabb energianívóra történt gerejesztés után megfigyelhető volt a gerjesztett állapoton végződő  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  lumineszcencia is. Bár a  $^4\text{I}_{13/2}$  állapot élettartama viszonylag hosszú (40 ms), ez az alapállapotnál kedvezőbb inverz-pupulációt biztosíthat lézerhatáshoz. Az abszorpciós él környezetében, különböző hullámhosszaknál történt gerjesztésekkel kapott lumineszcencia intenzitásokból megállapítottuk, hogy a gazdarács--Er<sup>3+</sup> energiatranszfer nem jelentős.

Judd-Ofelt (JO) számításokat végeztünk az egyes sugárzásos átmenetek paramétereinek becslésére, és az Er<sup>3+</sup> ionok környezetének meghatározására. A kísérleti oszillátorerőkből illesztéssel határoztuk meg az JO paramétereket. A számítások szerint az Er<sup>3+</sup> ionok döntően a kevésbé perturbált hexaéderes koordinációjú Bi(1) helyeket preferálják, és az Er--O kötések ionos karakterűek, ami összhangban volt az abszorpciós szinképvonalak szélességével és szerkezetével. A különböző gerjesztett állapotok számított sugárzásos élettartama szobahőmérsékleten 0.5 és 40 ms közt volt. Kísérletileg a  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  emisszió lecsengését mértük ki (1.14 ms), ami rövidebb mint a számított (2.47 ms), jelezve, hogy a sugárzásmentes energiavesztés nem elhanyagolható (46% kvantum hatásfok). A JO paraméterek alapján a  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  és a  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  átmeneteknél elképzelhető lézerhatás a BTO:Er kristályokban.

A **BTO:Ho** kristályok lumineszcencia szinképeit a látható szinképtartományban három jellegzetes emissziós sáv jellemezte, amelyeket az  $^5\text{S}_2 + ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ,  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$  és  $^5\text{I}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$  átmenetekhez lehetett rendelni. Mindhárom lumineszcencia sáv a saját energiaszintjén kívül magasabb energiájú Ho<sup>3+</sup> szintekre történő gerjesztésnél is jelentkezett, de a gazdakristály abszorpciós éle mentén nem lehetett Ho-lumineszcenciát indukálni. A Judd-Ofelt számításokból kapott spontán emissziós hatásfok és a csoportarányok alapján minhárom megfigyelt lumineszcencia átmenetnél elképzelhető lézerhatás.

A **BTO:Yb** kristályok lumineszcencia szinképeiben a  $^2\text{F}_{5/2}$  (0--0) szintre történő rezonáns gerjesztés után a  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  átmenethez tartozó (0--0) és (0--1) emissziós vonalakat lehetett megfigyelni. Az eltérő Bi-helyeken lévő Yb-ionok emissziójában ~14  $\text{cm}^{-1}$  eltérés mutatkozott. A gazdarács abszorpció élén történt gerjesztés után (350 nm) a  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  átmenetnél a 2--0, 2--1, 1--0, 0--0 + 1--1, 1--2, 0--2 + 1--3 komponenseket tudtuk azonosítani. Ez lehetőséget biztosított a  $^2\text{F}_{7/2}$  alapállapot Stark komponenseinek meghatározására. A  $^2\text{F}_{5/2}$  szint élettartama a 0.1% Yb-tartalmú kristályban 383  $\mu\text{s}$  volt, ami a Judd-Ofelt számításokból becsült 678  $\mu\text{s}$  értéket tekintve 55% kvantum hatásfoknak felelt meg. A Füchtbauer-Landenburg model alapján számolt emissziós hatáskeresztmetszet az Y-polarizációban  $6 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}$  volt, ami biztató a potenciális lézeralkalmazásban.

A **BTO:Tm** kristályok lumineszcencia szinképében az  $^1\text{G}_4$  szintre történő szelektív gerjesztés (476 nm) után az  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  (14700-16200  $\text{cm}^{-1}$ ) és  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  (~12500  $\text{cm}^{-1}$ ) emisszió volt domináns. Emellett gyenge  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  rezonancia emissziót, és a  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$  átmenethez tartozó vállat lehetett (~12800  $\text{cm}^{-1}$ ) megfigyelni. A  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  és  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$  átmenetek szétválasztása a lecsengési görbék alapján vált egyértelművé. Az  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$

átmenet lecsengése exponenciális volt, míg az  $^1G_4$  szintre történő gerjesztés után a  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  emisszió csak a  $^3H_4$  szint sugárzásmentes feltöltődését jelző maximum után csökkent. Az  $^1G_4$  szint élettartama a mérések szerint 230  $\mu s$ .

A **BTO:Yb+Tm** kettősen adalékolt kristályok lumineszcencia szinképeiben is azonosítottunk energiaátadási folyamatokat az adalékok között. 800 nm-nél gerjesztve (Tm  $^3H_4$  szint) a Tm-emissziók mellett a  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  (Yb) emisszió is megfigyelhető volt (Tm--Yb transzfer). 980 nm-nél gerjesztve (Yb  $^2F_{5/2}$  szint) az Yb-emisszió mellett nagyobb energiájú Tm-emissziókat ( $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ ,  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ) is azonosítottunk (Yb--Tm transzfer és felkonvertálás). A Tm-emissziókhoz tartozó gerjesztési mechanizmust a 980 nm-es gerjesztés intenzitásának függvényével követtük. A  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  emisszió intenzitása a gerjesztéstől négyzetesen függött (log meredekség: 1.82), ami kétfotonos mechanizmusnak felelt meg. A  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  emisszió időbeli lefutását impulzus gerjesztés után lassú felépülés jellemezte és az emisszió a (400  $\mu s$ -os maximum után kezdett csökkenni. Az  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  emisszió intenzitásfüggése 3.08-as meredekségű volt, ami három-fotonos mechanizmust tükrözött. Az átmeneteket a 2. ábrán lévő termdiagramban összegeztük.

A kongruens összetételű, adalékoltalan LN kristályok az abszorpciós élük mentén (337 nm) gerjesztve széles sávú sajátanyagú lumineszcenciát mutatnak, 420 nm körüli maximummal. **LN:Er<sup>3+</sup>** és **LN:Tb<sup>3+</sup>** kristályokban megállapítottuk, hogy a gazdarács lumineszcenciáját a rikaföldfém ionok abszorpciós csúcsaik tartományában elnyelik (sugárzásos energiaátadás), és az Er<sup>3+</sup> ionok  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  illetve a Tb<sup>3+</sup> ionok  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  emissziója figyelhető meg a sajátanyagú lumineszcenciával szuperponálódva. Az energiaátadás jó hatásfokát jellemzi, hogy az alapanyag emissziós szinképében az Er<sup>3+</sup> és Tb<sup>3+</sup> ionok abszorpciójának helyén "lyukak" figyelhetők meg.

**LN:Tb, Eu** kettősen adalékolt kristályban lumineszcencia mérésekkel követtük az adalékok között lejátszódó energiaátadást. A Tb<sup>3+</sup> ionok  $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$  átmenetének megfelelő 485 nm-es gerjesztés után a Tb- emissziók ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ , és  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ) mellett a  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  (705 nm) és  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (625 nm) Eu-emissziókat is megfigyeltük 12 K-on. Az Eu<sup>3+</sup> ionok  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  emissziójához tartozó gerjesztési szinképben a magasabb energiájú Eu-szintekre ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ,  $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$  és  $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ ) történő gerjesztések mellett jelentős intenzitással jelentkezett a Tb<sup>3+</sup> ionok  $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$  átmenetére történő gerjesztés. A sugárzásos energiaátadás a Tb ionokról az Eu ionokra azért lehetséges, mert a  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  Tb emisszió a LN kristályban átfedésben van az Eu-ionok  $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$  abszorpciójával.

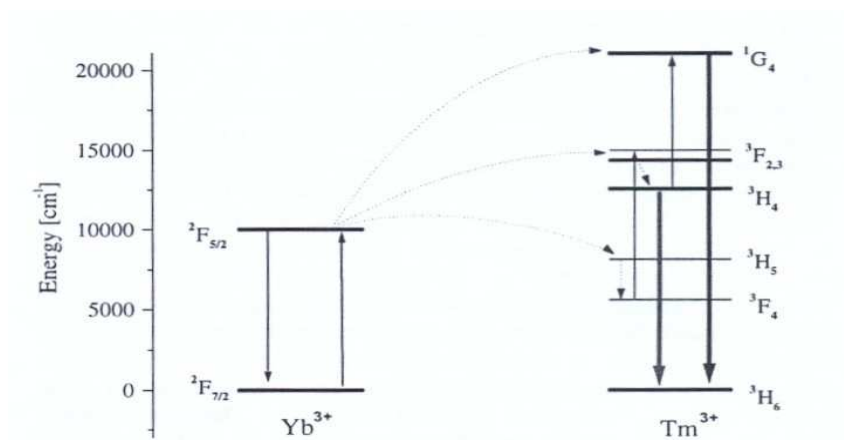
## Összefoglalás

A program során növesztett nemlineáris kristályokban több adalék esetében elsőként határoztuk meg a ritkaföldfémek abszorpciós szinképeit, (BTO:Ho, BTO:Yb, BTO:Tm), más rendszerekben a FT szinképek alapján a korábbiaknál részletesebb és megbízhatóbb term diagramot készítettünk (YAB:Dy, YAB:Er, YAB:Ho, BTO:Er). Kristálytér számításokkal modeleztük a kísérleti szinképeket. Az abszorpciós vizsgálatok legjelentősebb eredménye YAB:Ho kristályokban optikai hiperfinom szerkezet kimutatása és értelmezése volt.

A lumineszcencia vizsgálatok során több kristály-adalék rendszerben elsőként határoztuk meg a gerjesztési és emissziós szinképeket (BTO:Er, BTO:Ho, BTO:Yb, BTO:Tm), más rendszerekben a korábbiaknál részletesebb és megbízhatóbb szinképeket készítettünk (YAB:Er, YAB:Dy, LN:Er, LN:Tb), valamint tanulmányoztuk a gazdarács--RE ion energiátranzfert. Judd-Ofelt számításokkal meghatároztuk a várható lumineszcencia paramétereket, és azokat a kísérleti kinetikai adatokkal összevetve értékeltük a lumineszcencia hatásfokot.

Kettősen adalékolt kristályokban az ionok közötti energiaátadást figyeltünk meg (BTO:Yb,Tm, YAB:Yb,Tb, LN:Tb, Eu). Jelentős eredménynek tűnik a BTO:Yb,Tm és

YAB:Yb,Tb kristályokban az Yb--Tm energatranszfert követő, többlépcsős felkonvertálás azonosítása és elemzése.



2. Ábra. Term diagram, gerjesztési- és energiaátadási mechanizmusok BTO:Yb+Tm kettősen adalékolt kristályok lumineszcencia és abszorpciós szinképei alapján.

### Nemzetközi résztvétel

A terveknek megfelelően a kutatások széleskörű nemzetközi együttműködésben folytak az Università di Parma, az Institute for Low Temperature and Structure Research, PAS, Wrocław, az Universidad Autonoma Metropolitana Iztapalapa, Mexico, és a University of Connecticut, Storrs bevonásával. Ezek a kutatóhelyek speciális műszerezettségükkel és kutatógárdájukkal segítették munkánkat.

### A kutatások folytatása, várható hasznosítás

A kidolgozott növesztési technikák és az előállított kristályok további alapkutatásokat tesznek lehetővé a spektroszkópia és lézerfizika területén. A ritkaföldfémekkel adalékolt kristályok a lézerek készítése mellett az energiatakarékos fényforrások és a szintillátorok területén is rendelkeznek a hasznosítás lehetőségével.